

远紫外无显影光刻的催化剂及工艺探讨

韩阶平 侯豪情

(中国科学院微电子中心,北京)

1989年7月8日收到

我们研制成了一种新型催化剂,它是由普通小分子有机化合物(如甲基紫等)和 CMPS 树脂,一起溶解在一定的溶剂中配制而成。用此催化剂做了远紫外曝光的各种腐蚀特性的实验,获得了满意的结果。

主题词 远紫外光刻,无显影光刻,催化剂

一、引言

无显影光刻是用国外所淘汰的 TPR 型光刻胶(上试 1 号胶),用紫外光曝光获得成功^[1],然后相继研究了各种抗蚀剂^[2]和各种曝光方式^[3,4](电子束、离子注入和远紫外)的无显影光刻发现聚酯型光刻胶的分辨率及选择腐蚀比,比上试 1 号胶高。电子束和离子束曝光的无显影光刻工艺均获得成功,唯有远紫外曝光用上述胶未获成功。

为了深入了解该工艺,研究了无显影光刻机理,发现作为增感剂的 5-硝基苊在光刻胶中不仅起能量传递作用,更重要的是它在紫外线作用下,发生了过去人们未发现的光化反应,光反应产物对 SiO₂ 腐蚀有催化作用^[5]。这一反应的发现,对无显影光刻机理有了实质性的了解,对增感剂有了新的认识。即常规光刻胶中的增感剂成为无显影光刻中的催化剂。传统光刻中所用的概念在无显影光刻中已不适用了,因此必须逐步建立起自己本身的新定义、新概念。

我们研究了甲基紫无显影光刻的工艺和现象。众所周知,甲基紫是一种生物染色剂和 pH 试剂,在常规的光刻胶中从无人使用它作增感剂,而在无显影光刻中它却可作为催化剂。

二、实验方法与结果

1. 实验方法

远紫外无显影光刻催化剂,由甲基紫和 CMPS 树脂溶解在二甲苯溶剂中配制而成。

将此溶液涂在有 SiO₂ 薄层的硅片上,盖上掩膜版,用远紫外光源曝光,然后将片子放入专用的腐蚀系统里,在一定温度下通入含水的氟化氢气,腐蚀一定时间,将片子取出,去胶和测厚。

2. 实验结果

为了研究该催化剂对 SiO_2 催化腐蚀特性以及寻找最佳工艺参数，作了如下实验：

① SiO_2 腐蚀速率与曝光时间的关系，实验结果如图 1 所示：

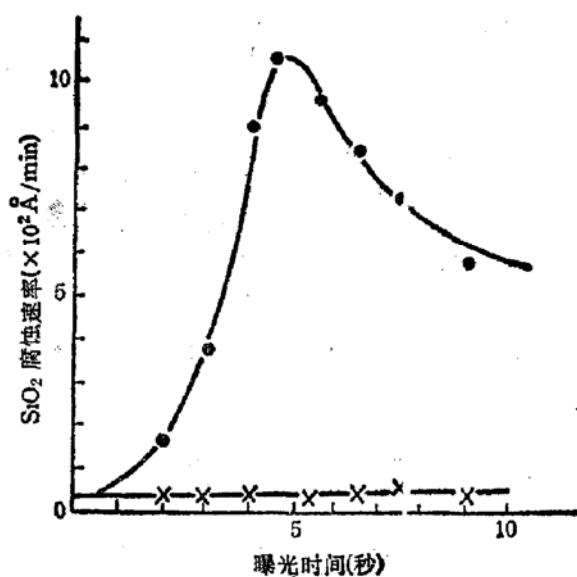


图 1 SiO_2 腐蚀速率与曝光时间的关系

● 曝光区 × 非曝光区

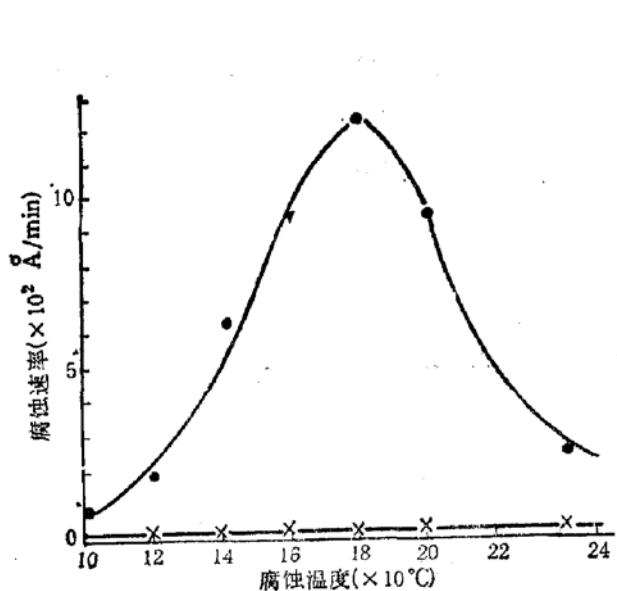


图 2 温度与 SiO_2 腐蚀速率的关系

● 曝光区 × 非曝光区

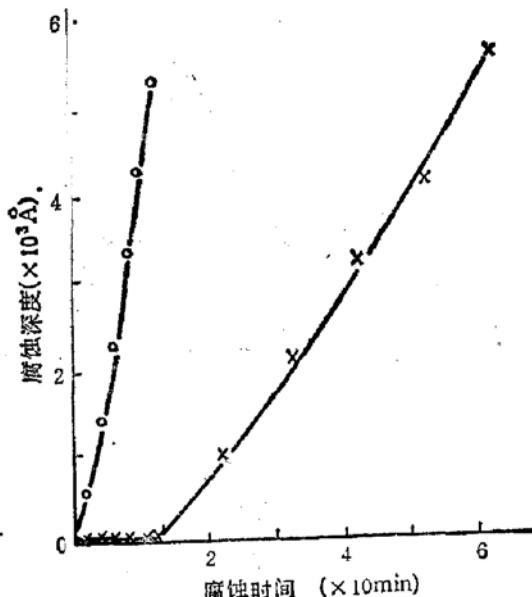


图 3 SiO_2 腐蚀深度随腐蚀时间的变化

○ 曝光区 × 非曝光区

② 温度对 SiO_2 腐蚀速率的影响，实验结果如图 2 所示：

③ 腐蚀时间与 SiO_2 腐蚀深度的关系，实验结果如图 3 所示：

④ 研究了图形刻蚀的工艺参数，选出了最佳工艺条件，然后经多次重复实验，取得了

较好的结果(见图 4, 图 5)。

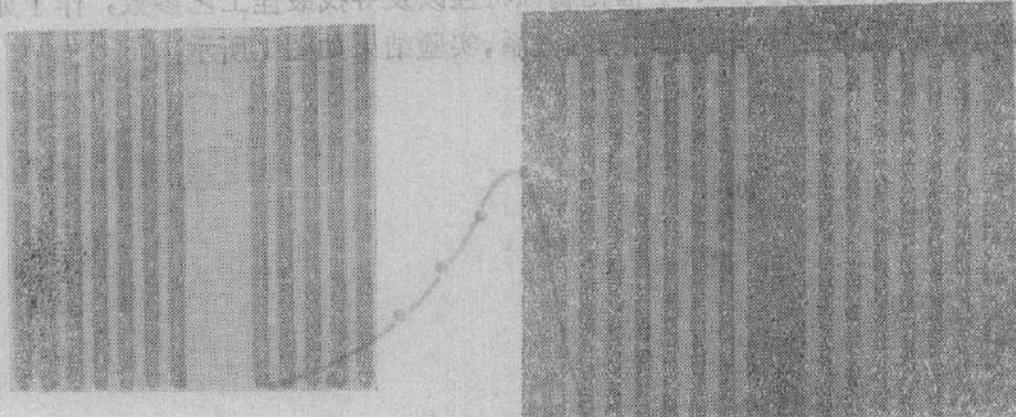


图 4 显微镜照片(带胶,700×)

图 5 显微镜照片(去胶,700×)

三、讨论

1. 甲基紫和 CMPS 光致作用与刻蚀效果

单独使用甲基紫, 曝光区和非曝光区的 SiO_2 腐蚀速率比很小, 难以刻蚀出有效的图形(见图 6)。

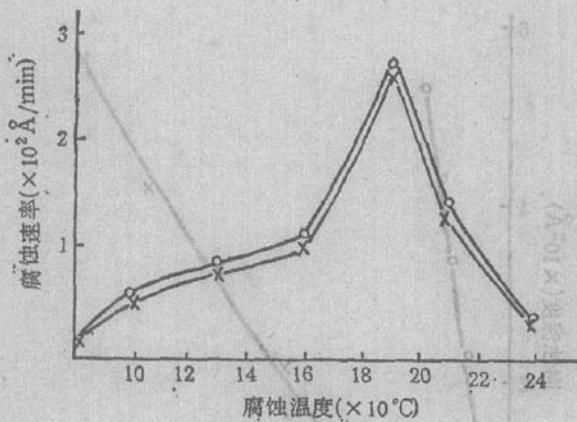


图 6 甲基紫曝光和非曝光区 SiO_2 腐蚀速率与温度的关系

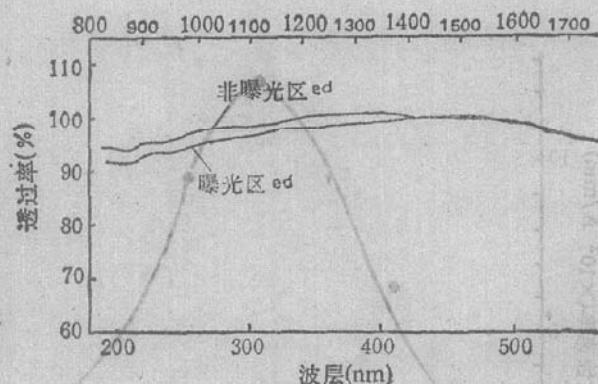


图 7 甲基紫的紫外吸收谱图

从图 6 可以看出, 在各个温度条件下, 曝光区和非曝光区的 SiO_2 腐蚀速率都不高, 速率比也不大。从甲基紫的紫外吸收曲线(见图 7)可以看出, 它在波长 190nm 以上吸收很少, 可想其曝光与否性质变化是很小的, 所以两个区对反应气体的吸附, 解离性能的差别也很小, 腐蚀速率比相差也不可能大。

单独使用 CMPS 时, 在上述条件下, 曝光区与非曝光区几乎都没有腐蚀。这又一次说明了在无显影光刻中, 起主要作用的是有机小分子。

但是, 甲基紫和 CMPS 同时存在时, 其腐蚀效果就不大相同了。曝光区和非曝光区

腐蚀速率比达百倍以上，刻蚀出的图形清晰规整。

从图 7 中可以看出，虽然甲基紫对远紫外光吸收很少，但是 CMPS 对 $190\sim260\text{nm}$ 波长的远紫外光有较强的吸收。我们认为，是 CMPS 吸收能量后，传递给了甲基紫，使甲基紫产生了光化反应，生成对反应气体具有良好吸附、解离作用的化合物（催化剂），而非曝光区则未产生这种化合物，结果使两个区产生了较大的腐蚀速率比。

2. 腐蚀时间与腐蚀深度的关系

图 3 表明，曝光区是一条很陡的直线，几乎没有诱导期，其腐蚀速率相当快。而非曝光区有一较长的诱导期，然后腐蚀速率缓慢上升。当非曝光区还处在诱导期内，曝光区的 SiO_2 已经腐蚀完毕，结果刻出了令人满意的图形。

我们认为，甲基紫本身催化效率很低，或几乎无催化效率，而在此反应温度条件下，可能非曝光区发生了热反应，产生了一种有催化作用的物质。因为是热反应所产生的，故称为热生催化剂。一旦有热生催化剂生成，非曝光区的 SiO_2 便开始有明显腐蚀。但是，产生这种热生催化剂是需要一定时间的，这个时间就是诱导期。而在曝光区，经曝光后，就已产生了大量的有催化作用物质，称之为光生催化剂。所以放入腐蚀炉后，就会立刻促进反应的进行，故几乎看不出曝光区有诱导期，至于在腐蚀关系曲线中，前者为一缓慢上升曲线，后者为一陡峭上升的曲线，这是由于两种催化剂的性能不一样，故催化效率也不一样所引起的。

3. 曝光时间与腐蚀速率的关系

图 1 表明，随曝光时间的延长，腐蚀速率出现了一个峰值。这一现象是由于曝光时间不同，甲基紫的光化产物的量及种类不同所引起的。开始时 SiO_2 腐蚀速率随曝光时间的延长而逐步上升。曝光时间的继续延长，可能产生不同的光化产物，它对 SiO_2 催化作用减弱，而使腐蚀速率越过峰值后逐步下降。

4. 腐蚀温度与腐蚀速率的关系

温度是影响反应速率的一个重要因素，一般的化学反应，温度每升高 10°C ，反应速率大约增加 $2\sim4$ 倍，这种反应属于阿累尼乌斯类型^[3]。但是各种化学反应的速度与温度的关系相当复杂，就目前已知的反应速度与温度的关系曲线就有五种类型，其中有四种是反阿累尼乌斯类型的。图 2 中的曲线和它们中的第 III 型相一致，即开始随着温度的升高，反应速度逐渐上升，越过一峰值后就逐渐下降，说明该反应属于多相催化反应类型，且受吸附速度控制。

四、结 束 语

1. 无显影光刻技术，是在湿法光刻所用的负性胶聚乙烯醇肉桂酸酯（5-硝基苊为增感剂，环己酮为溶剂）和紫外光曝光的基础上研制成功的，但是 5-硝基苊是公认的致癌物质，国际上已不再使用，它的吸收波长较长，影响分辨率的提高。为此，我们做了大量的研究，相继研制成了各种不同的曝光方法，各种抗蚀剂的无显影光刻等，在此基础上研制成功了甲基紫为主催化剂的远紫外无显影光刻工艺。这一工艺的研制成功，是无显影光刻技术的重大突破，因为此催化剂已经不属于现有的光刻胶范畴了。

2. 无显影光刻不同于现有的任何一种光刻技术。已有的定义、概念、原理等无法解释无显影光刻中的新现象。因此随着对该工艺的深入研究，必将建立起自己独有的理论体系。

3. 这一研究工作，还需作大量的测试和分析，进一步验证其思路正确与否。

参 考 文 献

- [1] 裴荣祥等,半导体学报,1,162(1980).
- [2] 韩阶平等,半导体学报,1,247(1980).
- [3] 王培大等,半导体学报,3,249(1980).
- [4] 孙毓平等,半导体学报,1,335(1980).
- [5] 韩阶平等,电子学报,13,36(1985).
- [6] 印永嘉等,物理化学简明教程,人民出版社, p.182(1983).

A Study of Catalyst and Technology of Deep-UV Development-Free Photolithography

Han Jieping and Hou Haoqing

(Microelectronics Research and Development Centre, Chinese Academy of Sciences, Beijing)

Abstract

A new catalyst has been developed. It consists of common organic compound (For example methyl violet etc.), CMPS resin and certain solvent. Experiments of the catalyst have been done with deep-UV exposure. The results demonstrate that sensitivity and resolution of the catalyst film are very high. The etching rate of SiO₂ increases due to the coating of the catalyst.

Key words Deep-UV Photolithography, Development-free photolithography Catalyst